

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/062892 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 57/02, 25/04, G03G 9/087
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00771
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-26747 2001 年 2 月 2 日 (02.02.2001) JP  
特願2001-27121 2001 年 2 月 2 日 (02.02.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 彦坂 高明 (HIKOSAKA, Takaaki) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 竹花 正明 (TAKEHANA, Masaaki) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 25 番 2 号 プリジストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITIONS FOR TONERS AND TONERS

(54) 発明の名称: トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) Abstract: A resin composition which comprises (A) a petroleum resin prepared by polymerizing a monomer component containing at least three kinds of aromatic vinyl monomers and (B) a styrenic resin and has a content of the resin (A) of 55 to 90 wt% based on the total amount of the resins (A) and (B); and a resin composition which comprises (C) a low-molecular resin containing at least an aromatic component and/or a functional group selected from among ester and hydroxyl groups and (D) a thermoplastic resin having carbon-heteroatom multiple bonds. Thus, the invention provides toners for the development of electrostatic images which are excellent in fixing properties at low temperature, have mechanical strengths (brittleness) and grindability fit for practical use, and little emit an odor in fixing; and resin compositions for production of toners.

(57) 要約:

少なくとも 3 種類の芳香族ビニルモノマーを含有する原料モノマーを重合して得た石油樹脂 (A) 及びスチレン系樹脂 (B) を含有する組成物であり、前記石油樹脂 (A) の含有量が前記石油樹脂 (A) と前記スチレン系樹脂 (B) の合計量に対して 55 ~ 90 重量%である樹脂組成物、並びに (C) 少なくとも芳香族成分、及び/又は、エステル基及び水酸基から選ばれる官能基を有する低分子量樹脂と、(D) 炭素-ヘテロ原子多重結合を有する熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物である。低温定着性に優れるとともに実用に耐え得る機械的強度 (脆さ) と粉碎性を持ち、定着時の臭気がない均質な静電荷像現像用トナーと、前記トナー製造用の樹脂組成物を提供する。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## トナー用樹脂組成物及びトナー

## 技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などにおいて形成される静電潜像を現像するためのトナー、トナージェット印刷用のトナー及び前記トナー製造用の樹脂組成物、特にバインダー樹脂組成物に関する。

## 背景技術

近年、電子写真方式の複写機やプリンタなどのカラー化、省エネルギー化を達成するために、低温定着型のトナーが開発されている。この低温定着を達成するには、バインダー樹脂としてポリエステル樹脂を用いたものが一般に用いられている。しかしながら、ポリエステル樹脂はその特性として機械的強度が非常に高く、トナー製造工程で粉碎を行う必要がある場合、その生産性が劣る問題点がある。また、同様の理由で、より小粒径のトナーを得ようとする場合、粉碎性の悪さが大きな問題点となっていた。また、ポリエステル樹脂は極性基（エステル）を有するため、負帯電性トナーとして用いる場合には良好な帯電性を得ることが可能だが、正帯電トナーへの適用は困難であった。また、同じく極性基を持つことで、帯電の環境安定性が悪くなることもあった。

低温定着性、粉碎性を改良する方法として、石油樹脂を用いたトナーが知られている。例えば、特開昭53-118050号公報には、ワックスを主成分とする樹脂混合物に対して芳香族型の石油樹脂を1～30重量%添加した圧力定着性が良好なトナーが開示されているが、同トナーを熱ロール定着用に使った場合についての記述は無い。本公報に記載された組成物を、熱ロール定着に適用した場合、組成物のガラス転移温度が著しく低いため、耐ブロッキング性が悪くなる恐

れがある。また、実施例に記載されたワックス、石油樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体の組合せでは、加熱により熔融粘度が著しく低くなるので、耐オフセット性も悪くなる恐れがある。

特開昭54-48556号公報には、石油樹脂、エチレン共重合体、及びポリビニルアセタール樹脂からなる組成物が、熱定着トナーとして定着温度が低く、粉碎性も良好であるとの記載がある。しかしながら、同公報に開示されている定着の条件は、400℃と極めて高く、現在主流である熱ロール定着における一般的な定着温度（130～230℃程度）よりも圧倒的に高温であり、現在求められている低温定着の水準には達していない。また上記した成分間の相溶性も良くないため、前記トナー組成物は不均一で、不透明なものであり、熱ロール定着用に用いた場合、オフセット現象が起こりやすい欠点がある。

特開昭50-99740号公報、特開昭50-99742号公報には、特定構造のポリエステルに、構造不明の石油樹脂を、バインダー樹脂全体の44重量%加える例が記載されているが、本公報記載のトナーは熱定着を念頭にしており、同トナーを熱ロール定着に適用した場合の低温定着性については記載がない。また、石油樹脂の化学構造を特定する情報が少ないため、実際に低温定着性や粉碎性、帯電性などが優れるものであるのかは全く予測不可能である。

特開昭57-32447号公報の実施例3には、スチレン-ブチルメタクリレート樹脂（50重量%）、芳香族-脂肪族系石油樹脂であるFTR-6110（単一のスチレン系モノマーと脂肪族モノマーの重合体）（17重量%）及びブタジエン系グラフト共重合体（33重量%）からなる組成物が開示されているが、圧力定着を念頭においたものであり、同トナーを熱ロール定着に適用した場合の低温定着性については記載がない。また、同組成物については、ゴム成分（ブタジエン系グラフト共重合体）を必須成分として含むため、トナーの耐ブロッキング性が悪化したり、粉碎法でトナーを製造する場合には粉碎性の悪化、粉碎機内での付着などの問題が発生する恐れがある。また、熱ロール定着に適用した場合

、石油樹脂の含有量が少ないため、低温定着性が十分でない恐れがある。また、用いられている石油樹脂が、単一の芳香族モノマーを原料として得られた樹脂であるため、これに起因すると考えられる問題（トナーバインダー樹脂として、種々のトナー成分（ワックス、着色剤、荷電調節剤等）の分散性が劣る）が発生する恐れがある。

特開平 1 1 - 7 2 9 5 6 号公報には、着色剤、結着樹脂及び脂肪族炭化水素—炭素数 9 以上の芳香族炭化水素共重合石油樹脂を含有するトナーが開示されている。結着樹脂と石油樹脂の合計量に対する石油樹脂の含有量は 2 ~ 3 3 重量%であるが、石油樹脂を用いていない比較例 3 と石油樹脂を用いている実施例 3 ~ 9 の最低定着温度の比較から明らかなとおり、低温定着性には顕著な差が認められず、低温定着性の改良が不十分である。また、本公報には、純度の低いモノマーから得られた石油樹脂と、純度の高いモノマーから得られた石油樹脂との間で、ワックスの分散性を比較した場合（実施例 3 と 5 を比較）、純度の低いモノマーから得られた石油樹脂に対するワックス分散径が小さくなる結果が開示されている。不純物として含まれる他の成分がワックスの分散性の向上に貢献していることを示唆するとも考えられるが、実際にどのような成分が、どの程度の量、不純物として含まれるかについての記載は全くないため、多種類の芳香族モノマーから得られた石油樹脂がワックス等の分散性改良に有効であるとの知見を本公報から読み取ることはいできない。

特許第 3 0 4 1 9 7 9 号公報には、スチレン—アクリル系共重合体もしくはスチレン—ブタジエン系共重合体と、5 ~ 5 0 重量%の芳香族石油樹脂を含有したトナー組成物が開示されている。しかしながら、ここで用いる石油樹脂は軟化温度が高く、またその含有量も 5 0 重量%以下と低いいため低温定着性が十分ではない問題がある。また、スチレン—ブタジエン系共重合体と石油樹脂の組成物については、ゴム成分（スチレン—ブタジエン系共重合体）を含むため、粉碎法でトナーを製造する場合には粉碎機内での付着などの問題が発生する恐れがある。



特開平 8-278658 号公報には、水素添加率が石油樹脂全体の 50% 以上である水添石油樹脂を含有するトナーが開示されており、好ましい石油樹脂としてジシクロペンタジエンと C6~C8 の芳香族炭化水素を原料とした水添石油樹脂が挙げられている。しかしながら、水添石油樹脂は、他のバインダー樹脂（特にスチレン系樹脂）、ワックス等との相溶性が未水添石油樹脂と比較すると悪いため、これが原因となり他の樹脂と水添石油樹脂の組成物からなるトナーは、感光体等へのフィルミング、キャリアへのスペント、現像機内の汚染、粉碎時の機内汚染などの問題を生ずる恐れがあり、好ましくない。

特開平 11-52611 号公報、特開平 11-52612 号公報、特開平 11-52614 号公報、特開平 11-52615 号公報、特開平 11-52616 号公報には、芳香族成分を含む石油樹脂と、スチレン-ブタジエン共重合体の組合せが多数開示されているが、ゴム成分（スチレン-ブタジエン共重合体）を含むため、粉碎法でトナーを製造する場合には粉碎機内での付着などの問題が発生する恐れがある。

特開平 11-52615 号公報には、ビシクロ脂肪族モノマーであるノルボルネン系モノマーと芳香族モノマーからなる石油樹脂と、スチレン-アクリル樹脂からなるトナーが開示されているが、この様な環状脂肪族モノマーを原料とした石油樹脂は、独特の臭気を持ち、トナーを定着した際に臭気を感じる恐れがあるため、好ましくない。

また、国際公開 WO 00/18840 号公報には、スチレン系単一モノマーからなる芳香族石油樹脂とポリスチレンの組成物であり、石油樹脂とポリスチレンの合計量に対する石油樹脂の含量が 35~85 重量%であるトナー樹脂組成物が開示されている。しかしながら、芳香族単一モノマーからなる石油樹脂を含有する組成物は、ワックスとの相溶性が十分ではなく、ワックスと相溶する組成範囲が狭くなったり、ワックス分散径が大きくなったりする恐れがある。

また、この公報には多種の芳香族モノマーを原料とした石油樹脂（52 重量%

）と、ポリスチレン（48重量％）からなるトナー樹脂組成物が開示されている。しかしながら、石油樹脂組成が52重量％では少なすぎるため、低温定着性が十分とは言えなかった。

#### 発明の開示

本発明は、上記の状況に鑑み、低温定着性に優れるとともに実用に耐え得る機械的強度（脆さ）と粉砕性を持ち、定着時の臭気がない均質な静電荷像現像用トナーと、前記トナー製造用の樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために種々検討を重ねた結果、特定の化学構造を有する石油樹脂とスチレン系樹脂を特定の割合で含有する樹脂組成物を用いるか、もしくは少なくとも芳香族成分、及び／又は、エステル基、水酸基から選ばれた少なくとも1種類の官能基を有する低分子量樹脂と炭素－ヘテロ原子多重結合を有する熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を用いることにより、前記目的を達成することができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本第一発明は、少なくとも3種類の芳香族ビニルモノマーを含有する原料モノマーを重合して得た石油樹脂（A）及びスチレン系樹脂（B）を含有する組成物であり、前記石油樹脂（A）の含有量が前記石油樹脂（A）と前記スチレン系樹脂（B）の合計量に対して55～90重量％である樹脂組成物であり、

本第二発明は、（C）少なくとも芳香族成分、及び／又は、エステル基及び水酸基から選ばれる官能基を有する低分子量樹脂と、（D）炭素－ヘテロ原子多重結合を有する熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、本第一発明又は本第二発明の樹脂組成物を主成分とするトナー樹脂組成物、並びに本第一発明又は本第二発明の樹脂組成物を含むトナーを提

供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本第一発明における樹脂組成物は、(A) 少なくとも 3 種類の芳香族ビニルモノマーを含む原料モノマーを重合して得られる石油樹脂と、(B) スチレン系樹脂の組成物である。芳香族ビニルモノマーを重合して得られる石油樹脂 (A) (以下、単に“石油樹脂 (A)” と称することがある) とスチレン系樹脂 (B) の合計量に対する石油樹脂 (A) の含有量 ( $A / (A + B)$ ) は、55～90 重量%、好ましくは 58～80 重量%、さらに好ましくは 60～70 重量%である。石油樹脂 (A) とスチレン系樹脂 (B) の含有割合が前記範囲内であると、低温定着性に優れ、強すぎることもなくまた脆すぎることもない、実用に耐え得る適度の機械的強度を有する樹脂組成物が得られる。

上記樹脂組成物の (A) 成分として用いる、少なくとも 3 種類の芳香族ビニルモノマーを含有するモノマー原料を重合して得られる石油樹脂としては、芳香族石油樹脂、脂肪族-芳香族共重合石油樹脂、クロマン-インデンスチレン樹脂などが挙げられる。芳香族ビニルモノマーとしては、重合可能なモノマーであればいずれを用いてもかまわないが、スチレン、アルキル置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、アリルベンゼン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン、1-プロペニルトルエン、2-プロペニルトルエン、インデン、メチルインデン、アルキル置換インデン及びクマロンからなる群より選ばれた少なくとも 3 種類のモノマーが、得られる石油樹脂とワックス等との相溶性が向上することから好ましい。石油樹脂製造用のモノマー原料は、上記芳香族ビニルモノマーに加え、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、ブタジエン、1,3-ペンタジエン、メチルブテン、イソブレン、シクロペンテンなどの非ビシクロ骨格の脂肪族モノマー、すなわち、ノルボルネン骨格などのビシクロ骨格を持たない脂肪族モノマーを共重



合成分として、(B)成分との相溶性が悪化しない範囲で、例えば、前記少なくとも3種類の芳香族ビニルモノマーに対して0～233重量%含んでいてもよく、150重量%以下であると好ましい。

石油樹脂(A)の製造法としては、原料の重合性モノマーとして石油精製やナフサ熱分解などの石油精製工程から得られた留分をそのまま、あるいは簡単な精製をして単独又は複数の留分を混合して重合に用いることが多いが、各モノマー毎に分離精製した後、複数のモノマーを混合して重合に用いることもある。上記により調製されたC9留分や、別途調製した芳香族モノマーを、必要に応じてC5留分等の他の重合成分と共にカチオン重合、ラジカル重合、熱重合、アニオン重合、イオン配位重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、遷移金属錯体触媒による重合などの方法を適宜選択して製造することができる。このうち、好ましい重合法としては、ルイス酸を用いたフリーデルクラフツ型のカチオン重合法や、熱重合法による方法が挙げられる。フリーデルクラフツ型のカチオン重合法による場合、触媒としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ジクロロエチルアルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズ、三フッ化ホウ素などを用い、重合溶媒にはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクペンタン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、又はこれらの混合物が用いられる。触媒の使用割合は、モノマー100重量部あたり0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部とし、重合温度はモノマー種や触媒種などにより一律ではないが通常-20～60℃である。重合時間は、0.5～5時間が適当である。さらに、重合後には、アルカリ水溶液やメタノールなどで触媒を分解し、水洗し、減圧下に低重合物、未反応のモノマー及び溶媒を除去することによって、精製された石油樹脂が得られる。

樹脂組成物の(A)成分として用いる石油樹脂としては、その重量平均分子量が400～5,000の範囲であるものが好ましい。石油樹脂の重量平均分子量

が400未満であると、(B)成分とからなる樹脂組成物の機械的強度が充分でなく、また重量平均分子量が5,000を超えるものでは、これと(B)成分からなる樹脂組成物を用いて得られるトナーの低温定着性が充分でなくなる恐れがある。

(A)成分として用いる石油樹脂の重合体鎖中に含まれる芳香族炭化水素単位の含有割合は、(B)成分との相溶性が良好であれば特に制約はないが、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。さらに、JIS K 5400に準拠し、溶融条件で測定したガードナー色数が15以下である石油樹脂が好ましく、8以下である石油樹脂がより好ましい。

樹脂組成物の(A)成分としては、JIS K-2207に準拠した環球法により測定した軟化温度が130℃よりも低い石油樹脂が好ましく、120℃よりも低い石油樹脂がより好ましい。これは、軟化温度が130℃よりも高い石油樹脂を用いた場合に、これと(B)成分からなる樹脂組成物を用いて製造した静電荷像現像用トナーの低温定着性が充分でなくなることがあるからである。さらに、フローテスターを用いて測定した1/2流出温度が、好ましくは80~140℃、さらに好ましくは90~130℃である石油樹脂が好適に用いられる。1/2流出温度が80℃未満である石油樹脂を(A)成分とする樹脂組成物を用いて製造した静電荷像現像用トナーは、その保存時にブロッキングを起こし易くなる。また、1/2流出温度が140℃を超える石油樹脂を用いたトナーではその低温定着性が充分に得られないことがある。

(B)成分として用いるスチレン系樹脂としては、スチレン単独重合体であってもよいし、(メタ)アクリル酸エステル成分の重量比が45%以下のスチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体であってもよい。エステル基としては、炭素数1~18のアルコール類から誘導される基が用いられる。エステル部のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘ

キシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ステアリル基、フェニル基、ベンジル基、グリシジル基、2-クロロエチルフェニル基などが例示される。これら（メタ）アクリル酸エステル類の中で、上記（B）成分として用いるスチレン系共重合体のコモノマーとして特に好ましいものは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルである。

また、上記スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体において、共重合体全重量に対する（メタ）アクリル酸エステル単位の含有量は、45重量%以下であるのが好ましい。これは、上記含有量が45重量%を超える共重合体の性質が、（メタ）アクリル酸エステル単独重合体の性質の影響を強く受け、その結果、石油樹脂（A）との相溶性が低下するほか、同程度の分子量であっても、この共重合体のメルトインデックスが低くなるために、（A）、（B）両成分の混練性が悪化し、またガラス転移温度が低下して耐ブロッキング性の悪化を招くことがあるからである。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定し、ポリスチレン換算して算出したスチレン系樹脂（B）の重量平均分子量は、スチレン単独重合体の場合も、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の場合においても、好ましくは20,000～1,000,000、さらに好ましくは50,000～500,000であり、また数平均分子量は、好ましくは2,500～500,000、さらに好ましくは3,000～300,000である。（B）成分のスチレン系樹脂の重量平均分子量が20,000未満であったり、数平均分子量が2,500未満である場合には、これと（A）成分の石油樹脂からなる樹脂組成物の機械的強度が低下し、トナー製造時に微粉碎成分が多量に発生して、トナーの生産性が低下したり、静電荷像現像用トナーとして用いた場合に、

印刷画像の保存安定性の低下を招くことがある。また、スチレン系樹脂の重量平均分子量が1,000,000を超えたり、数平均分子量が500,000を超える場合には、これと(A)成分の石油樹脂からなる樹脂組成物の軟化温度が高くなり過ぎて低温定着が困難になるほか、機械的強度も高くなり過ぎて、トナー製造時の粉碎性の低下を招くことがある。なお、このスチレン系樹脂としては、流動パラフィンなどの流動性向上剤を含有するものを用いてもよい。

なお、GPC測定は、以下のような条件にて測定されたものである。

①前処理方法

溶解：THF室温溶解

濃度：20mg/10ミリリットル

②機器及び測定条件

装置：日本分光(株)製800シリーズ

検出器：RI

カラム：東ソー(MN、GMH6(7.5mm I.D. × 600mm) × 2  
、G2000H8(7.5mm I.D. × 600mm))

温度：室温

溶媒：THF

注入量：400マイクロリットル

流量：1.4ミリリットル/分

前記スチレン系樹脂(B)が、分岐構造を有する樹脂であり、下記式(1)及び(2)を満たす絶対分子量(MB)を有すると好ましい。

$$RB/RL = 0.85 \sim 0.99 \quad (1)$$

$$Mw < MB < Mz \quad (2)$$

(RBは、任意の絶対分子量における前記分岐構造を有する樹脂の慣性半径であり、RLは、前記分岐構造を有する樹脂と同一の組成及び絶対分子量を有し、直鎖構造のみからなる樹脂の慣性半径である。Mw、Mzは、それぞれ前記分岐構

造を有する樹脂の重量平均分子量、Z平均分子量である。) なお、Z平均分子量 ( $M_z$ ) とは、単位体積中に分子量  $M_i$  の分子が  $N_i$  個存在するときに、下記式により定義される分子量である。

$$M_z = (\sum (M_i^3 \times N_i)) / (\sum (M_i^2 \times N_i))$$

また、前記分岐構造を有する樹脂が、ポリスチレンであり、絶対分子量 73.4 万における  $RB/RL$  値が、0.85~0.99 であるとさらに好ましい。

慣性半径  $RB$  及び  $RL$  は、GPC-MALLS 法によって測定され、具体的には、光錯乱光度計 (Wyatt Technology 社製: DAWN-E) を用いて測定した。RI 検出器には Waters 社製: 410 を用い、カラムには東ソー社製: TSK・GEL・GMH<sub>HR</sub>-H (30) を用いた。溶媒にテトラヒドロフランを用い、流量 1.0 ミリリットル/分、温度 40℃、注入量 100 マイクロリットル、濃度 0.1 g/100 ミリリットルの条件で絶対分子量を測定した。樹脂の慣性半径の測定は、Wyatt Technology 社製: ASTRA を用いて行った。

GPC-MALLS 法で測定される分子量は絶対分子量であり、GPC により測定される分子量とは異なる。絶対分子量とは、高分子鎖の質量から得られる分子量であり、GPC 測定では各フラクションにおける平均分子量として得られる。

$RB/RL$  値が、0.85 未満の場合、トナー用の樹脂組成物に対する着色剤等の添加物の分散性が悪化したり、コールドオフセットが発生しやすくなる。

また、前記石油樹脂 (A) 及び前記スチレン系樹脂 (B) に、GPC で測定される分子量分布において、分子量 1,000,000~5,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有することが好ましく、分子量 2,000,000~4,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有する熱可塑性樹脂を添加することが好ましい。この範囲に極大値を持つ熱可塑性樹脂を、トナー用の樹脂組成物に含有させることにより、耐オフセット性が向上する。



分子量 1,000,000～5,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有すると、トナー用の樹脂組成物における前記熱可塑性樹脂の含有量は、0.05～20 重量％であり、分子量 2,000,000～4,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有する場合、トナー用の樹脂組成物における前記熱可塑性樹脂の含有量は、0.2～10 重量％にすることが好ましい。前記熱可塑性樹脂の含有量が、0.05 重量％未満では耐ホットオフセット性改良の効果が得られないことがあり、20 重量％を超える場合は、コールドオフセットが発生することがある。また、分子量 1,000,000 以上に極大値を有さない樹脂を用いると、耐オフセット性の改良効果が充分得られないことがあり、分子量 5,000,000 超に極大値を有する樹脂を用いた場合には、少量の添加で耐オフセット性の改良が可能であるものの、ベース樹脂との混合性に劣り、製造し難いことがある。

本第一発明の (A) 成分の石油樹脂と (B) 成分のスチレン系樹脂を含有する樹脂組成物は、通常の熱可塑性樹脂の成形加工に用いられている溶融混練機を用いて当業者に周知の溶融混練法や有機溶媒に溶解し、混合する方法等により製造することができる。

本第一発明の樹脂組成物のガラス転移温度は、45℃以上であることが好ましく、さらに好ましいのは、55℃以上、特に好ましくは 60～80℃である。ガラス転移温度が 45℃未満である樹脂組成物を用いて製造したトナーは、保存中に凝集（トナーブロッキング）を発生しやすいからである。また、樹脂組成物の流出開始温度は、好ましくは 80～140℃、さらに好ましくは 90～120℃であり、1/2 流出温度は、好ましくは 100～170℃、さらに好ましくは 110～150℃である。

本第二発明の樹脂組成物は、(C) 少なくとも芳香族成分、及び／又は、エステル基、水酸基から選ばれた少なくとも 1 種類の官能基を有する低分子量樹脂と、(D) 炭素－ヘテロ原子多重結合を有する熱可塑性樹脂とを含む組成物である

。低分子量樹脂（C）は石油樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、クマロンーインデン樹脂及びスチレンオリゴマー樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1の樹脂である。熱可塑性樹脂（D）は、スチレンー無水マレイン酸樹脂、スチレンーアクリロニトリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリ（メタ）アクリル酸エステル樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1の樹脂である。低分子量樹脂（C）と熱可塑性樹脂（D）の重量比は35／65～90／10であるのが好ましく、50／50～80／20であるのが低温定着性に優れ、その機械的強度において、強すぎることもなくまた脆すぎることもない、実用に耐え得る適度の強度を有する樹脂組成物が得られるのでさらに好ましい。

前記（C）成分として用いる石油樹脂は、芳香族石油樹脂、芳香族ー脂肪族共重合石油樹脂、芳香族ージシクロペンタジエン共重合石油樹脂、クロマンーインデンスチレン樹脂などから選ばれる少なくとも1種類の樹脂である。これらの樹脂を構成する芳香族モノマーは、重合可能な芳香族基含有モノマーであればいずれでもかまわないが、スチレン、アルキル置換スチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、 $\beta$ メチルスチレン、アリルベンゼン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン、1ープロペニルトルエン、2ープロペニルトルエン、インデン、メチルインデン、アルキル置換インデン及びクマロンからなる群より選ばれた少なくとも1種類のモノマーが好ましい。

この石油樹脂の製造法としては、前記第一発明の石油樹脂（A）と同様にして製造できる。

前記（C）成分として用いられる石油樹脂は、重量平均分子量が400～5,000の範囲であるものが好ましい。重量平均分子量が400未満であると、これと（D）成分とからなる樹脂組成物の機械的強度が充分でなく、また、重量平均分子量が5,000を超えるものでは、これと（D）成分とからなる樹脂組成物を用いて得られるトナーの低温定着性が充分でなくなる恐れがある。

前記（C）成分として用いられる石油樹脂の重合体鎖中に含まれる芳香族炭化

水素単位の含有割合は、(D)成分との相溶性が良好であれば特に制約はないが、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。さらに、JIS K 5400に準拠して、溶融条件で測定したガードナー色数が15以下である石油樹脂が好ましく、8以下であるものがより好ましい。

前記(C)成分として用いるテルペン樹脂としては、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン、ジペンテン、カンフェン、デルタスリカレンなどテルペン化合物を原料とした重合体、前記テルペン化合物と他のモノマーとの共重合体、及びこれらの重合体の変性品などが使用可能である。中でも $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、ジペンテンを原料とした重合体、共重合体、及びこれらの変性品が好ましい。共重合体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、イソプロペニルトルエンなどのスチレン類、又は、インデン、メチルインデンなどのインデン類とテルペン類を共重合して得られる芳香族-テルペン共重合樹脂；フェノール、アルキルフェノールなどのフェノール類、又は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールZなどのビスフェノール類とテルペン類を共重合して得られるテルペンフェノール樹脂などが好適に用いられる。中でも、テルペンフェノール樹脂が、(D)成分との相溶性が良好であり、好ましい。またこれらの樹脂の変性品としては、脂肪族不飽和結合及び／又は芳香族不飽和結合の一部又は全部を、本発明の効果が失われない範囲で水素添加した樹脂が使用できる。テルペン樹脂の重量平均分子量は、好ましくは400～5,000、さらに好ましくは500～2,000、数平均分子量は、好ましくは300～3,000、さらに好ましくは400～1,500である。

前記(C)成分として用いるロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、及びこれらを加工、変性したものをを用いることができる。変性ロジンとしては、亜鉛、カルシウム、マグネシウムなどとの金属塩；グリセリン、ペンタエリスリトール、ベンジルアルコールなどのアルコールによりエステル化したロジンであるエステルゴム；ロジン-マレイン酸樹脂；ロジン変性フ

エノール樹脂；ロジン変性アルキッド樹脂；水添ロジン樹脂などが使用可能であり、中でもエステルゴム、ロジン－マレイン酸樹脂が好ましい。ロジン系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは300～1,500、さらに好ましくは300～900、数平均分子量は、好ましくは300～1,500、さらに好ましくは300～900である。

前記（C）成分として用いるクマロン－インデン樹脂としては、クマロン－インデン共重合樹脂、クマロン－インデンスチレン共重合樹脂などがある。クマロン－インデン樹脂の重量平均分子量は、好ましくは400～5,000、さらに好ましくは500～3,000、数平均分子量は、好ましくは300～3,000、さらに好ましくは400～2,000である。

前記（C）成分として用いるスチレンオリゴマー樹脂としては、重量平均分子量が1000～12,000、数平均分子量が500～7,000のものが好適に用いられる。

低分子量樹脂（C）のJIS K-2207に準拠した環球法により測定した軟化温度は、好ましくは70～130℃、さらに好ましくは80～120℃である。これは、軟化温度が130℃よりも高いものを用いた場合に、これと（D）成分からなる樹脂組成物を用いて製造した静電荷像現像用トナーの低温定着性が充分でなくなることがあるからである。さらに、フローテスターを用いて測定した1/2流出温度が80～140℃である低分子量樹脂（C）が好ましく、90～130℃であるものがさらに好ましい。1/2流出温度が80℃未満である低分子量樹脂を（C）成分とする樹脂組成物を用いて製造した静電荷像現像用トナーは、保存時にトナーブロッキングを起こし易くなり、また、1/2流出温度が140℃を超える低分子量樹脂を用いたトナーではその低温定着性が充分に得られないことがある。

炭素－酸素二重結合、炭素－窒素三重結合などの炭素－ヘテロ原子多重結合を有する熱可塑性樹脂（D）がスチレン－無水マレイン酸樹脂、スチレン－アクリ

ロニトリル樹脂の場合、無水マレイン酸又はアクリロニトリル成分の含有割合は、好ましくは1～45重量%、さらに好ましくは3～30重量%である。

熱可塑性樹脂(D)として用いられるポリエステル樹脂としては、アルコール成分がエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、ビスフェノールA-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールA-プロピレングリコール変性ジオール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の $\alpha$ , $\omega$ -アルキレンジオール(C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>)、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールF-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールF-プロピレングリコール変性ジオール、ビスフェノールS、ビスフェノールS-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールS-プロピレングリコール変性ジオール、ビスフェノール、ビスフェノール-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノール-プロピレングリコール変性ジオール、ネオペンチグリコール、又は、グリセリン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価以上の多価アルコールであり、カルボン酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクチルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸等の三価以上の多価カルボン酸；又は、前記ジカルボン酸及び前記三価以上の多価カルボン酸の酸ハライド、エステル誘導体又は酸無水物であるものが好ましく用いられる。これらのアルコール成分及びカルボン酸



成分は、それぞれ、1種単独でも、2種以上を併用しても構わない。

前記ポリエステル樹脂の中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールZ、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン等などのビスフェノール系モノマー及び／又は該ビスフェノール系モノマーの水酸基を(ポリ)アルキレンエーテル基変性したビスフェノール変性モノマーをアルコール成分として含む樹脂(以下、ビスフェノール系ポリエステル樹脂と略称することがある)、及び／又は脂肪族二価酸変性アルキレンテレフタレートなどが好ましい。脂肪族二価酸変性アルキレンテレフタレートのアルキレンとしては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン等が好ましく用いられる。

脂肪族二価酸変性ポリアルキレンテレフタレート樹脂の場合、ポリアルキレンテレフタレートのテレフタル酸成分の一部をアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族二価カルボン酸で置換えた構造の樹脂が好適に用いられる。また、テレフタル酸成分の一部をイソフタル酸で置換えた樹脂も同様に用いることができる。変性に用いる脂肪族二価酸の量は、脂肪族二価酸/(脂肪族二価酸+テレフタル酸+イソフタル酸)が0.01~0.7(モル比)となるように決めるのが好ましい。前記モル比が0.01未満だと、樹脂の結晶性が高く、融点も高いため低分子量樹脂(C)との組成物を作ることが極めて困難となる。前記モル比が0.7を超えると、Tgが低くなりすぎるため、低分子量樹脂(C)との組成物を用いたトナーのブロッキング性が悪くなる恐れがある。

熱可塑性樹脂(D)がポリ(メタ)アクリル酸エステル樹脂の場合、エステル基としては、炭素数1~18のアルコール類から誘導される基が用いられる。エステル部のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ

ル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ステアリル基、フェニル基、ベンジル基、グリシジル基、2-クロロエチルフェニル基などが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステル樹脂のうち、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルが好ましく、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

熱可塑性樹脂(D)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、ポリスチレン換算して算出した重量平均分子量は、スチレン-無水マレイン酸樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸エステルいずれの場合においても、好ましくは5,000~1,000,000、さらに好ましくは10,000~500,000である。同様に、数平均分子量は、好ましくは2,000~500,000、さらに好ましくは5,000~300,000である。重量平均分子量が5,000未満であったり、数平均分子量が2,000未満である場合には、これと低分子量樹脂(C)からなる樹脂組成物の機械的強度が低下し、トナー製造時に微粉碎成分が多量に発生して、トナーの生産性が低下したり、静電荷像現像用トナーとして用いた場合に、印刷画像の保存安定性の低下を招くことがある。また、重量平均分子量が1,000,000を超えるものであったり、数平均分子量が500,000を超えるものである場合には、これと低分子量樹脂(C)からなる樹脂組成物の軟化温度が高くなり過ぎて低温定着が困難になるほか、機械的強度も高くなり過ぎて、静電荷像現像用トナーの粉碎性の低下を招くことがある。なお、熱可塑性樹脂(D)は流動パラフィンなどの流動性向上剤を含有していてもよい。

前記熱可塑性樹脂(D)が、分岐構造を有する樹脂であり、下記式(1)及び(2)を満たす絶対分子量(MB)を有すると好ましい。

$$RB/RL = 0.85 \sim 0.99 \quad (1)$$

$$M_w < M_B < M_z \quad (2)$$

また、前記分岐構造を有する樹脂が、スチレン系樹脂であり、絶対分子量 73,400 における  $RB/RL$  値が、0.85～0.99 であるとさらに好ましい。前記分岐構造を有する樹脂が、ポリスチレンであるとさらに好ましい。

慣性半径  $RB$  及び  $RL$  は、前記と同様の条件で測定した。

$RB/RL$  値が、0.85 未満の場合、トナー用の樹脂組成物に対する着色剤等の添加物の分散性が悪化したり、コールドオフセットが発生しやすくなる。

また、前記低分子量樹脂 (C) 及び前記熱可塑性樹脂 (D) に、GPC で測定される分子量分布において、分子量 1,000,000～5,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有する熱可塑性樹脂を添加することが好ましい。分子量 2,000,000～4,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有する熱可塑性樹脂であればさらに好ましい。この範囲に極大値を持つ熱可塑性樹脂を、トナー用の樹脂組成物に含有させることにより、耐オフセット性が向上する。

分子量 1,000,000～5,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有すると、トナー用の樹脂組成物における前記熱可塑性樹脂の含有量は、0.05～20 重量%であり、分子量 2,000,000～4,000,000 に少なくとも 1 つの極大値を有する場合、トナー用の樹脂組成物における前記熱可塑性樹脂の含有量は、0.2～10 重量%にすることが好ましい。前記熱可塑性樹脂の含有量が、0.05 重量%未満では耐ホットオフセット性改良の効果が得られないことがあり、20 重量%を超える場合は、コールドオフセットが発生することがある。また、分子量 1,000,000 以上に極大値を有さない樹脂を用いると、耐オフセット性の改良効果が充分得られないことがあり、分子量 5,000,000 超に極大値を有する樹脂を用いた場合には、少量の添加で耐オフセット性の改良が可能であるものの、ベース樹脂との混合性に劣り、製造し難いことがある。

本第二発明の樹脂組成物は、通常、熱可塑性樹脂の成形加工に用いられている溶融混練機を用いて、低分子量樹脂（C）と熱可塑性樹脂（D）を混練して製造することができる。また、有機溶媒に溶解し混合する方法等により製造することもできる。

本第二発明の樹脂組成物のガラス転移温度は、45～80℃であることが好ましく、さらに好ましくは55～75℃、特に好ましくは60～70℃である。ガラス転移温度が45℃未満である樹脂組成物を用いて製造したトナーは、保存している間に凝集するトナーブロッキングを発生しやすい。

本第一及び第二発明の樹脂組成物は、ワックスを任意成分として含んでいてもよい。ワックスを併用することで、トナーの離型性を向上させることができる。ワックスとしては特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。ワックスとしては、例えば動・植物ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、アミドワックス、硬化ヒマシ油、カスターワックス、木蠟、蜜蠟、鯨蠟、鉱物ワックス、石油ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、フィッシュアトロプシェワックスなどが好適である。中でも、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロプシェワックスが特に好ましい。これらのワックスは1種用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。上記ワックスを併用する場合、ワックスの含有割合は、樹脂組成物全量に対して30重量%以下が好ましい。この含有割合が30重量%を超えると、ガラス転移温度の低下を招き、耐ブロッキング性が悪化するおそれがある。

本第一発明の樹脂組成物は、所望により、従来公知の熱可塑性樹脂を任意成分

として含むことができる。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ-4-メチルスチレン、ポリ-4-メトキシスチレン、ポリ-4-ヒドロキシスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。ポリエステル樹脂としては、アルコール成分がエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、ビスフェノールA-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールA-プロピレングリコール変性ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等の $\alpha$ ,  $\omega$ -アルキレンジオール（C2～C12）、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールF-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールF-プロピレングリコール変性ジオール、ビスフェノールS、ビスフェノールS-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールS-プロピレングリコール変性ジオール、ビスフェノール、ビスフェノール-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノール-



プロピレングリコール変性ジオール、ネオペンチグリコール、又は、グリセリン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価以上の多価アルコールであり、カルボン酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクチルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸等の三価以上の多価カルボン酸；及びこれらのカルボン酸の酸ハライド、エステル誘導体、酸無水物であるものが好ましく用いられる。これらのアルコール成分及びカルボン酸成分は、それぞれ1種単独でも、2種以上を併用しても構わない。これらの熱可塑性樹脂は1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。熱可塑性樹脂の含有割合は本発明の効果を損なわない範囲であれば構わないが、樹脂組成物全量に対して50重量%以下が好ましい。

また、本第二発明の樹脂組成物も、所望により、前記熱可塑性樹脂(D)以外の従来公知の熱可塑性樹脂を任意成分として含むことができる。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ-4-メチルスチレン、ポリ-4-メトキシスチレン、ポリ-4-ヒドロキシスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$

ーメチルスチレンーメタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ ーメチルスチレンー $\alpha$ ークロロアクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ ーメチルスチレンーアクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。熱可塑性樹脂（D）以外の熱可塑性樹脂の含有割合は、本発明の効果を損なわない範囲であれば構わないが、樹脂組成物全量に対して50重量%以下が好ましい。

本第一及び第二発明の樹脂組成物は、必要に応じて、樹脂組成物全量に対して5重量%以下の従来公知の酸化防止剤を任意成分として含んでもよい。このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、スルフィド系酸化防止剤、有機リン系酸化防止剤などが適用可能であり、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤は1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、本第一及び第二発明の樹脂組成物は、任意成分として、上記以外の添加剤、例えば老化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、補強剤、充填材、素練り促進剤、発泡剤、発泡助剤、滑剤、内部離型剤、難燃剤、練り込み用帯電防止剤、着色剤、カップリング剤、防腐剤、付香剤などを樹脂組成物全量に対して5重量%以下含んでもよい。

なお、上記ワックス、熱可塑性樹脂、酸化防止剤及び老化防止剤などの添加物は、トナー製造工程前に石油樹脂（A）及び／又はスチレン系樹脂（B）（もしくは、低分子量樹脂（C）及び／又は熱可塑性樹脂（D））に添加してもよいし、石油樹脂（A）とスチレン系樹脂（B）（もしくは、低分子量樹脂（C）と熱

可塑性樹脂（D））を混合する際に添加してもよいし、トナー製造工程において、他のトナー成分と共に添加してもよい。

本第一及び第二発明の静電荷像現像用トナーは、通常、樹脂組成物 25～95 重量%、着色剤 0～10 重量%、磁性粉 0～70 重量%、荷電制御剤 0～10 重量%、離型剤 0～20 重量%及び滑剤 0～10 重量%を含有し、さらに外添剤として、流動化剤 0～1.5 重量%及びクリーニング助剤 0～1.5 %が添加されている。

離型剤としては、前述したワックス、フッ素樹脂微粒子などが挙げられるが、ワックスが好ましい。使用量は 0.5～10 重量%がさらに好ましい。ワックスの使用量が 30 重量%を超えると、ガラス転移点の低下を招き、耐ブロッキング性が低下するおそれがある。

上記着色剤としては、有機系又は無機系着色剤、例えばカーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アリニブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイト、鉄黒、ベンジジンイエロー、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 180、ジスアゾイエロー、キナクドリン、ナフトール系アゾ顔料、キナクリドン、カーミン 6 B、ジメチルキナクリドン、ナフトール、C. I. Pigment Red 57:1、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 146、184、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 61、ローダミン B、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタン白、亜鉛華などを用いることができる。なお、磁性トナーにおいて、磁性粉そのものが有色（黒）である場合には、それ自身を着色剤とすることができる。また、磁性粉としては、例えば鉄、コバルト、ニッケル、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどが用いられる。この磁性粉の粒径は、通常、0.05～1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.1～0.5  $\mu\text{m}$  の範囲で選ばれる。

荷電制御剤は、摩擦帯電により正又は負の荷電を与えうる物質であり、このようなものとしては、例えば、ニグロシンベース EX（オリエント化学工業社製）

、P-51（オリエント化学工業社製）、コピーチャージPXVP435（ヘキスト社製）、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、PLZ1001（四国化成工業社製）、ボントロンS-22（オリエント化学工業社製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、チオインジゴ系顔料、コピーチャージNXVP434、ボントロンE-89（オリエント化学工業社製）、フッ化マグネシウム、フッ化カーボン、オキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジアミン金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ベンゼン誘導体骨格金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ナフタレン誘導体骨格金属錯体、ベンジルジメチル-ヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、金属錯体、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニン、クリスタルバイオレット、4級アンモニウム塩、アルキルサリチル酸金属錯体、カリックスアレン系化合物、ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩、アゾ系金属錯体、トリフェニルメタン系染料、ジブチルスズオキサイドなどが適用可能である。

滑剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸及びその金属塩やアミドなどを用いることができる。

外添剤として用いられる流動化剤としては、例えば、粒径が数十nmの無機微粒子、具体的にはコロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛などを用いることができる。これら流動化剤は、シラン系、チタン系などのカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル、界面活性剤などで疎水化処理が施されている。いてもよい。

外添剤として用いられるクリーニング助剤としては、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリベンゾグアナミン、シリコーン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微粒子が好適なものとして挙げられる。

本第一及び第二発明の樹脂組成物を含むトナー（以下、本発明のトナー）の調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法、例えば機械的粉碎法、噴霧乾燥法、化学重合法、湿式造粒法などが適用できる。これらの中で、機械的粉碎法は、前記トナー成分を乾式ブレンドしたのち、熔融混練し、その後粗粉碎してから、最終的にジェット粉碎機などで微粉碎し、さらに場合によっては粒径制御のため、分級を行うことで、体積平均粒径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度の微粒子状トナーを得る方法である。

このようにして調製された静電荷像現像用トナーは、キャリア粒子と混合されて、二成分現像用の現像剤として使用されるか又はトナー単独で一成分現像用の現像剤として使用される。ここで、キャリアとしては、例えば磁性粉キャリア、磁性粉樹脂コートキャリア、バインダーキャリア、ガラスビーズなどが用いられる。キャリアの粒径は、通常 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度である。

磁性粉キャリアとしては、例えば鉄、ニッケル、フェライト、マグネタイト、コバルト等の金属；前記金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ベリリウム、マンガン、セレン、タングステン、ジルコニウム、バナジウム等の金属との合金又は混合物；あるいは、前記金属と酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、又は炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物などが用いられる。

磁性粉樹脂コートキャリアとしては、上記磁性粉粒子を芯材として、以下の樹脂で被覆したものが使用される。被覆樹脂としては、例えばポリエチレン、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、マレイン酸樹脂、エポキシ樹



脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ臭化ビニル、ポリ臭化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリプロピレン、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、フマル酸エステル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、クロロプレングム、アセタール樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリウレタンなどを使用できる。この磁性粉樹脂コートキャリアには、導電性微粒子（カーボンブラック、導電性金属酸化物、金属粉体）、無機充填材（シリカ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、酸化チタン、クレイ、タルク、ガラス繊維）、前記例示の荷電制御剤などを、必要に応じ含有させてもよい。キャリア芯材に対する樹脂被覆膜厚は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー画像支持体（紙、ポリエステルなどのOHPフィルムなど）に転写、定着されて使用される。定着法としては、例えば圧定着、加熱定着（SURF定着、熱版による定着、オープン定着、赤外線ランプ定着など）、接触加熱圧力定着、フラッシュ定着、溶剤定着などが適用できるが、ヒートロールによる接触加熱圧力定着が好ましい。接触加熱圧力定着法を採用する場合、最低定着温度が $145^{\circ}\text{C}$ 以下のトナーが好ましく、特に $140^{\circ}\text{C}$ 以下で低温定着可能なトナーが好適である。

本発明のトナーは、磁性一成分現像、磁性二成分現像、非磁性一成分現像、非磁性二成分現像、液体现像及びトナージェット方式の印刷のいずれのタイプのトナーとしても適用可能であるが、磁性一成分現像、磁性二成分現像及び非磁性一成分現像用として使用されるのが好ましい。

本発明のトナーは、種々の現像方法に適用することができる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3909258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42121号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、ファープ

ラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法、マイクロトニング法、コンタクト現像法、タッチダウン現像法、マグネダイナミック現像法、ジャンピング現像法、F E E D (Floating Electrode Effect Development) 現像法、F M T (Fine Micro Toning System) 現像法、N S P (Non Magnetic Single Component Development Process) 現像法などに適用することができる。

本発明のトナーは、コロナ帯電（コロトロン式、スコロトロン式など）、接触帯電（帯電ロール式、帯電ブラシ式など）のいずれの帯電方式を用いた画像形成装置にも適用できる。また、クリーニング工程を持たない現像方法やブレード法、ファーブラシ法、磁気ブラシ法、ローラ法によるクリーニング工程を有する現像方法に適用可能であるが、ブレード法、ファーブラシ法によるクリーニング工程を有する現像方法及びクリーニング工程を持たない現像方法が好ましい。

本発明のトナーは、有機電子写真感光体（積層型、単層型）、無機感光体（アモルファスシリコン、アモルファスセレン、セレン系感光体、ゲルマニウム系感光体）のいずれにも適用可能であり、特に有機電子写真感光体又はアモルファスシリコンを用いた無機感光体に適用するのが好ましい。

さらに、本発明のトナーは、（１）反転現像プロセス、正現像プロセスのいずれにも適用可能である、（２）正帯電、負帯電のいずれのトナーにも適用可能である、（３）モノクロ、カラーのいずれの印刷機にも適用可能である、（４）アナログ印刷機、デジタル印刷機のいずれにも適用可能である、（５）複写機、プリンター（レーザービームプリンター、液晶シャッタープリンターなど）、ファックス及びこれらの複合機に適用可能である、などの特徴を有している。また、トナージェット印刷機にも適用可能である。

本発明を、以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

## 〔１〕樹脂組成物の製造

(A) 成分の石油樹脂系重合体としては、軟化温度が $100^{\circ}\text{C}$ 、JIS K 5400に準拠した溶融条件で測定したガードナー色数が6である石油樹脂〔東ソー製芳香族系石油樹脂：ペトコール100T（芳香族ビニルモノマー：スチレン、ビニルトルエン、インデン、その他）〕 $5.8\text{ kg}$ を用いた。また、(B)成分のスチレン系樹脂として、重量平均分子量330,000のポリスチレン〔出光石油化学社製；HH-32〕 $4.2\text{ kg}$ を用いた。これら(A)、(B)両成分をペレットの状態で混合した後、二軸押出機〔日本製鋼所社製：ラボテックス；スクリー径・ $30\text{ mm}$ 〕に供給し、溶融混練することにより、樹脂組成物を得た。

## 〔２〕樹脂組成物の評価

### (A) ガラス転移温度の測定

上記〔１〕で得られた樹脂組成物を示差走査熱量計〔セイコー電子社製〕により、JIS K 7121に準拠し、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/10\text{ 分}$ として昇温させ、セカンドヒーティングにおける補外ガラス転移開始温度を求めた。

### (B) 軟化温度の測定

上記〔１〕で得られた樹脂組成物を、島津理科機械社製フローテスター軟化温度測定機により測定した。測定条件は、荷重： $20\text{ kgf}$ 、オリフィス径： $1.0\text{ mm}$ 、長さ： $1.0\text{ mm}$ 、プランジャー面積： $1.0\text{ cm}^2$ 、試料量： $1.0\text{ g}$ 、開始温度： $60^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度： $6.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、予熱： $200\text{ 秒間}$ とした。そして、流出開始温度（溶融樹脂が流出開始する温度）及び $1/2$ 流出温度（溶融樹脂の $1/2$ 量が流出する温度）は、測定時間－温度チャート及び測定時間－ピストン変位チャートから読み取った。

これら評価結果を第1表に示す。

## 〔３〕静電荷像現像用トナーの製造

### (I) 負帯電非磁性トナー

上記〔I〕で得られた樹脂組成物100重量部に、荷電制御剤としてクロム含有金属染料〔オリエント化学工業社製；ボントロンS-34〕2重量部、ワックスとしてポリプロピレンワックス〔三洋化成社製；ビスコール550P〕3重量部、及び着色剤としてカーボンブラック〔三菱化学社製；MA-100〕7重量部を混合し、設定温度160℃においてラボプラストミルにより混練した。この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径9 $\mu$ mのトナー粒子を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子100重量部に対して、流動化剤としてシリカ微粒子〔日本アエロジェル製〕0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、負帯電用非磁性トナーを得た。このトナーを二成分現像方式用トナーとして評価する際には、キャリアとしてフェライトキャリア〔パウダーテック製〕を用いた。

#### (II) 正帯電非磁性トナー

上記〔I〕で得られた樹脂組成物100重量部に、荷電制御剤としてニグロシン系帯電制御剤〔オリエント化学工業社製；ボントロンN21〕2重量部、ワックスとしてポリプロピレンワックス〔三洋化成社製；ビスコール550P〕3重量部、及び着色剤としてカーボンブラック〔キャボット社製；REGAL330R〕6重量部を混合し、設定温度160℃においてラボプラストミルにより混練した。この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径9 $\mu$ mのトナー粒子を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子100重量部に対して、流動化剤としてアンモニウム塩を構成単位とするポリシロキサンで表面処理したシリカ微粒子〔クラリアントジャパン社製HVK-2150〕0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、正帯電用非磁性トナーを得た。このトナーを二成分現像方式用トナーとして評価する際には、キャリアとしてフェライトキャリア〔パウダーテック製〕を用いた。

### (III) 負帯電磁性トナー

上記〔1〕で得られた樹脂組成物100重量部に、磁性粉〔戸田工業社製；EPT1000〕100重量部、荷電制御剤としてクロム含有金属染料〔オリエン化学工業社製；ポントロンS-34〕2重量部、及びワックスとしてポリプロピレンワックス〔三洋化成社製；ビスコール550P〕3重量部を混合し、設定温度160℃においてラポプラストミルにより混練した。この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径7 $\mu$ mのトナー粒子を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子100重量部に対して、流動化剤としてシリカ微粒子〔日本アエロジェル製〕1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、負帯電用磁性トナーを得た。

### (IV) 正帯電磁性トナー

上記〔1〕で得られた樹脂組成物100重量部に、磁性粉〔戸田工業社製；EPT1000〕90重量部、トリフェニルメタンレーキ顔料2重量部、サリチル酸アルミニウム錯体0.5重量部、及びワックスとしてポリプロピレンワックス〔三洋化成社製；ビスコール550P〕3重量部を混合し、設定温度160℃においてラポプラストミルにより混練した。この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径7 $\mu$ mのトナー粒子を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子100重量部に対して、流動化剤として正帯電性疎水性コロイダルシリカ微粒子（BET比表面積：95m<sup>2</sup>/g）1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、正帯電用磁性トナーを得た。

### (V) カラー用非磁性トナー

#### (V-1) 着色材のマスタバッチ作製

##### (V-1a) イエローマスタバッチ

200重量部の上記〔1〕で得られた樹脂と、100重量部のC. I. ピグメ



ントイエロー 180 をヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 100℃ に加熱された 2 本ロールミルに投入し、30 分間熔融混練した。混練物を冷却後、ヘンシェルミキサーで粉碎して、マスターバッチ Y を得た。

(V-1 b) マゼンタマスターバッチ

顔料として、C. I. ピグメントイエロー 180 の代りに C. I. ピグメントレッド 122 を用いた以外は (V-1 a) と同じ方法により、マスターバッチ M を得た。

(V-1 c) シアンマスターバッチ

顔料として、C. I. ピグメントイエロー 180 の代りに C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を用いた以外は (V-1 a) と同じ方法により、マスターバッチ C を得た。

(V-1 d) 黒色マスターバッチ

顔料として、C. I. ピグメントイエロー 180 の代りにカーボンブラックを用いた以外は (V-1 a) と同じ方法により、マスターバッチ B を得た。

(V-2) 各色トナー処方

(V-2 a) イエロートナー

上記〔1〕で得られた樹脂組成物 82 重量部、マスターバッチ Y 18 重量部、サリチル酸誘導体亜鉛塩 3 重量部、フィッシュートロブシェワックス〔サゾール社製；パラフrint H 1〕 3 重量部を混合し、設定温度 160℃ においてラボプラストミルにより混練した。ついで、この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径 9  $\mu\text{m}$  のトナー粒子を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子 100 重量部に対して、流動化剤としてシリカ微粒子〔日本アエロジェル製〕 1 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、カラー用非磁性トナー（イエロー）を得た。

(V-2 b) マゼンタトナー

上記〔1〕で得られた樹脂組成物 8 2 重量部、マスターバッチ M 1 8 重量部、サリチル酸誘導体亜鉛塩 3 重量部、フィッシャートロプシュワックス〔サゾール社製；パラフrint H 1〕 3 重量部を混合し、設定温度 1 6 0℃においてラボプラストミルにより混練した。ついで、この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径 9  $\mu\text{m}$  のトナー粒子を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子 1 0 0 重量部に対して、流動化剤としてシリカ微粒子〔日本アエロジェル製〕 1 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、カラー用非磁性トナー（マゼンタ）を得た。

（V-2 c）シアントナー

上記〔1〕で得られた樹脂組成物 9 2 重量部、マスターバッチ C 9 重量部、サリチル酸誘導体亜鉛塩 3 重量部、フィッシャートロプシュワックス〔サゾール社製；パラフrint H 1〕 3 重量部を混合し、設定温度 1 6 0℃においてラボプラストミルにより混練した。ついで、この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径 9  $\mu\text{m}$  のトナー粒子を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子 1 0 0 重量部に対して、流動化剤としてシリカ微粒子〔日本アエロジェル製〕 1 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、カラー用非磁性トナー（シアン）を得た。

（V-2 d）黒トナー

上記〔1〕で得られた樹脂組成物 8 7 重量部、マスターバッチ B 1 8 重量部、マスターバッチ C 1. 5 重量部、サリチル酸誘導体亜鉛塩 3 重量部、フィッシャートロプシュワックス〔サゾール社製；パラフrint H 1〕 3 重量部を混合し、設定温度 1 6 0℃においてラボプラストミルにより混練した。ついで、この混練物をヘンシェルミキサーにより粗粉碎した。そして、この粗粉碎物をジェットミルにより粉碎し、気流分級機により分級して、体積平均粒径 9  $\mu\text{m}$  のトナー粒子

を得た。つぎに、ここで得られたトナー粒子 100 重量部に対して、流動化剤としてシリカ微粒子〔日本アエロジェル製〕 1 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、カラー用非磁性トナー（ブラック）を得た。

これらのトナーを二成分現像方式用トナーとして評価する際には、キャリアとしてフェライトキャリア〔パウダーテック製〕を用いた。

#### 〔4〕 静電荷像現像用トナーの評価

##### （A）機械的強度（粉碎性）の評価

上記〔3〕における粉碎時のジェットミルによる粉碎圧及び気流分級機において除去される粒径 3  $\mu\text{m}$  未満の微粉成分量の多寡により、トナーの機械的強度の適正さを評価した。ここで、下記の標準スチレンアクリル樹脂と比較して、目標の粒径に制御するためにジェットミル粉碎圧を 10 % 以上高める必要があるものを「強すぎ」、粒径 3  $\mu\text{m}$  未満の微粉量が、投入量の 10 重量 % 以上であったものを「弱すぎ」とした。また、粉碎機内に固着が発生した場合、「固着」とした。さらに、これらの不具合が発生しなかった場合を「適正」とした。

標準スチレンアクリル樹脂：スチレン（75 重量 %）

ブチルアクリレート（25 重量 %）

MW = 106,000

T<sub>g</sub> = 58 °C

##### （B）定着性及び耐オフセット性の評価

##### （I）負帯電二成分トナー

前記負帯電非磁性トナー 4 重量部と、フェライトノンコートキャリア 100 重量部を混合して、二成分系現像剤を作製した。これを市販のプリンター〔京セラ製：FS-600〕に搭載し、画像印刷を行った。次に、このプリンターの定着機を取り外したマシンに搭載し、未定着画像を出力した。得られた未定着画像を、外部定着機（定着ローラ、プレスローラ共にフッ素樹脂コートしたソフトローラ使用、上下ローラを独立して温度制御。）を用い、温度、プロセススピード、

ニップ幅を可変として、定着試験を行った。この試験機を用いて、トナーの最低定着温度及びオフセット発生温度を測定した。

ここで、低温定着性については、最低定着温度が145℃以下であるものを良好（第1表中、○印で表示）、最低定着温度が146℃以上であるものを不良（第1表中、×印で表示）とした。また、耐オフセット性については、220℃でオフセットが発生しなかったものを優良（第1表中、◎で表示）、ホットオフセット発生温度が210℃以上220℃以下であるものを良好（第1表中、○印で表示）、ホットオフセット発生温度が209℃以下であるものを不良（第1表中、×印で表示）とした。

#### （II）正帯電二成分トナー

前記正帯電非磁性トナー4重量部と、シリコン樹脂被覆フェライトキャリア100重量部を混合して、二成分系現像剤を作製した。これを感光体を正帯電アモルファスシリコン感光体に変更し、帯電、現像、転写などの静電プロセスを正帯電反転現像用に改造した市販のプリンター〔京セラ社製；FS-600〕に搭載し、画像印刷を行った。次に、このマシンの定着機を取り外し、未定着画像を出力した。得られた未定着画像について、上記と同様に評価を行った。

#### （III）負帯電磁性一成分トナー

前記負帯電磁性トナーを、市販の磁性一成分プリンター〔キヤノン社製；LBP-930〕に搭載し、画像印刷を行った。次に、このマシンの定着機を外し、未定着画像を出力した。得られた未定着画像について、上記と同様に評価を行った。

#### （IV）正帯電磁性一成分トナー

前記負帯電磁性トナーを、感光体を正帯電アモルファスシリコン感光体に変更し、帯電、現像、転写などの静電プロセスを正帯電反転現像用に改造した市販の磁性一成分プリンター〔キヤノン社製；LBP-930〕に搭載し、画像印刷を行った。次に、このマシンの定着機を外し、未定着画像を出力した。得られた未

定着画像について、上記と同様に評価を行った。

(V) 負帯電非磁性一成分トナー

前記負帯電非磁性トナーを、市販の非磁性一成分プリンター〔セイコーエプソン社製；LP-9200〕に搭載し、画像印刷を行った。次に、このマシンの定着機を外し、未定着画像を出力した。得られた未定着画像について、上記と同様に評価を行った。

(VI) 正帯電非磁性一成分トナー

前記正帯電非磁性トナーを、市販の正帯電非磁性一成分プリンター〔ブラザー工業社製；HL730〕に搭載し、画像印刷を行った。次に、このマシンの定着機を外し、未定着画像を出力した。得られた未定着画像について、上記と同様に評価を行った。

(C) 臭気の評価

上記低温定着性の評価時に、臭気の発生をを観察した。通常の使用状態では臭気を感じないものを良（第1表中、○印で表示）、定着時に臭気を感じるものは不良（第1表中、×印で表示）とした。

(D) ワックス相溶性の評価

上記で得られた樹脂組成物に、フィッシャートロプシユワックス〔サゾール社製；パラフrint H1〕を、樹脂組成物に対し0.5重量%添加し、溶融混合した。このワックス添加、溶融混合を、樹脂組成物に濁りが発生するまで繰り返し行った。ワックス添加総量が樹脂組成物に対して3重量%になっても透明な場合を◎、2重量%で透明であり、かつ、ワックス添加量を2重量%にした以外は前記と同様にして測定したトナーのホットオフセット発生温度が、ワックス添加量を3重量%にした場合と同等であったものを○、2重量%で透明だが、ホットオフセット発生温度が3重量%にしたときよりも低いものを△、それ以外を×とした。

(E) 透明性の評価



カラートナーとして使用した時の透過光の色再現性に優れるものを良（第1表中、○印で表示）、透過光の散乱が少なくカラートナーとしての使用上の問題はないが、画像がやや暗いものを可（第1表中、△印で表示）、画像に濁りや着色があり色再現性のよくないものを不良（第1表中、×印で表示）とした。

#### （F）画質

上記した各種トナーについて、定着機を取り外していないマシンを用いた試験においては定着画像を、定着機を取り外した試験においては未定着画像を目視で評価した。かすれ、白抜け、かぶり、キャリア飛散、ゴースト、オフセット、濃度不足などの画像欠陥がない場合を良（第1表中、○印で表示）、欠陥のあるものを不良（第1表中、×で表示）とした。

#### 実施例 2

実施例 1 において用いた（A）成分の石油樹脂（ペトコール 100 T）の使用量を 7 kg に変更し、かつ（B）成分のポリスチレン（HH-32）に代えて重量平均分子量が 80,000 であり、単量体としてスチレン：ブチルアクリレートが重量比において 90：10 の割合で共重合させてなるスチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂（ $T_g = 81^{\circ}\text{C}$ ）3 kg に変更した他は、実施例 1 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 3

実施例 1 において用いた（A）成分の石油樹脂（ペトコール 100 T）の使用量を 8 kg に変更し、かつ（B）成分のポリスチレン（HH-32）の使用量を 2 kg に変更した他は、実施例 1 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 4

実施例 1 において用いた（A）成分の石油樹脂（ペトコール 100 T）を、軟化温度が  $100^{\circ}\text{C}$ 、JIS K 5400 に準拠し溶融条件で測定したガードナー色数が 7 である石油樹脂〔東邦化学社製芳香族-脂肪族系石油樹脂：ハイレジ

ンNX（芳香族ビニルモノマー：スチレン、ビニルトルエン、インデン、その他；脂肪族モノマー：イソプレン、その他）] 6 kgに変更し、(B)成分のスチレン系樹脂として、重量平均分子量330,000のポリスチレン〔出光石油化学社製；HH-32〕4 kgを用いた。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

#### 実施例5

実施例1において用いた(A)成分の石油樹脂（ペトコール100T）を、軟化温度120℃、ガードナー色数12であるインデン-クロマン-スチレン共重合樹脂（新日鐵化学社製；エスクロンV-120）に変更し、(B)成分として用いたポリスチレン（HH-32）に代えて、重量平均分子量が43,000であり、単量体としてスチレン：ブチルメタクリレートを70：30の重量比で共重合させてなるスチレン-ブチルメタクリレート共重合樹脂（ $T_g = 72^\circ\text{C}$ ）を用いた他は、実施例1と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

#### 実施例6

##### ○分岐鎖を有するポリスチレン系樹脂（PS-1）の製造

多官能性開始剤として2,2-ビス（4,4-ジtert-ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパン）〔化薬アクゾ社製；パーカドックス12〕をスチレンに対して純品換算で300ppm、溶剤としてエチルベンゼンをスチレンに対して8重量%添加して原料溶液を調製した。

ついで、この原料溶液を、毎時23リットルの供給速度で、槽内温度を120℃に保持してある内容積20リットルの完全混合型第1重合槽に連続的に供給し、第1重合槽からの重合物を、125℃に保持してある内容積20リットルの完全混合型第2重合槽に導入し、さらに、130℃に保持してある内容積30リットルのプラグフロー型第3重合槽、最後に、140℃に保持してある内容積30リットルのプラグフロー型第4重合槽に順次導入し、最終転化率が85%となる

ようにして重合反応を行った。なお、第3重合槽に供給する反応液に2, 2-ビス(4, 4-ジtert-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン) 130 ppmを追加添加した。重合反応の終了後、得られた反応生成物を240℃～250℃に加熱された真空脱気槽に導入し、未反応モノマーや溶剤などの揮発性成分を除去して、分岐鎖を有するスチレン系樹脂(P S-1)を得た。得られたP S-1の重量平均分子量(Mw)は35万、Z平均分子量(Mz)は66万であった。

また、絶対分子量73.4万における慣性半径(RB)を測定したところ、38.8 nmであった。絶対分子量73.4万の直鎖ポリスチレンの慣性半径(RL)は39.8 nmであった。よって、RB/RLは0.97であった。

#### 〔1〕樹脂組成物の製造

実施例1において用いた(A)成分の石油樹脂(ペトコール100T)の使用量を6.0 kgに変更し、かつ(B)成分のポリスチレン(HH-32)に代えて、上記P S-1(4.0 kg)を用いた以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価を実施例1と同様にして行った。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

#### 実施例7

##### ○分岐鎖を有するポリスチレン系樹脂(P S-2)の製造

実施例6のP S-1の製造方法において、スチレンに添加する2, 2-ビス(4, 4-ジtert-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン)の量を純品換算で350 ppmとし、さらにスチレンに対して300 ppmのジビニルベンゼンを添加し、原料溶液の供給速度を毎時20リットルにした。さらに、各重合槽での反応温度を、第1重合槽 112℃、第2重合槽 120℃、第3重合槽 140℃、第4重合槽 165℃で重合を行った。このとき、第3重合槽に供

給する反応液には何も添加しなかった。得られたスチレン系樹脂（P S - 2）の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は54万、Z平均分子量（M<sub>z</sub>）は132万であった。

また、絶対分子量73.4万における慣性半径（R<sub>B</sub>）は34.9 nmであった。そして、絶対分子量73.4万の直鎖ポリスチレン（R<sub>L</sub>）の慣性半径は39.8 nmであった。よって、R<sub>B</sub>/R<sub>L</sub>は0.88であった。

#### 〔1〕樹脂組成物の製造

実施例1において用いた（A）成分の石油樹脂（ペトコール100T）の使用量を6.0 kgに変更し、かつ（B）成分のポリスチレン（HH-32）に代えて、上記P S - 2（4.0 kg）を用いた以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価を実施例1と同様にして行った。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

#### 実施例8

実施例1において用いた（A）成分の石油樹脂（ペトコール100T）の使用量を6.0 kgに変更し、かつ（B）成分のポリスチレン（HH-32）に代えて、市販の分岐構造を有するジビニルベンゼン共重合ポリスチレン（ジビニルベンゼン含有率210 ppm、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）32万、数平均分子量（M<sub>n</sub>）13万、ピーク分子量21万、M<sub>I</sub>（200℃、5 kgf）2.7 g/10分、Z平均分子量（M<sub>z</sub>）70万、T<sub>g</sub>103℃）に変更した以外は、実施例1と同様にした。前記ジビニルベンゼン共重合ポリスチレンの、絶対分子量73.4万における慣性半径（R<sub>B</sub>）は35.9 nmであった。R<sub>B</sub>/R<sub>L</sub>は0.90であった。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価を実施例1と同様にして行った。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

## 実施例 9

## 〔1〕樹脂組成物の製造

実施例 1 において用いた (A) 成分の石油樹脂 (ペトコール 100 T) の使用量を 6.0 kg に変更し、かつ (B) 成分のポリスチレン (HH-32) の使用量を 3.9 kg に変更し、さらに超高分子量ポリスチレン (商品名 BLENDE X865; GE スペシャリティケミカルズ製、重量平均分子量 (Mw) 270 万、ピーク位置 299 万、Tg 109℃) を 0.1 kg 使用した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造した。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価を実施例 1 と同様にして行った。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 1 表に示す。

## 実施例 10

## 〔1〕樹脂組成物の製造

実施例 1 において用いた (A) 成分の石油樹脂 (ペトコール 100 T) の使用量を 6.0 kg に変更し、かつ (B) 成分のポリスチレン (HH-32) の使用量を 3.6 kg に変更し、さらに超高分子量ポリスチレン (商品名 BLENDE X865; GE スペシャリティケミカルズ製、重量平均分子量 (Mw) 270 万、ピーク位置 299 万、Tg 109℃) を 0.4 kg 使用した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造した。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価を実施例 1 と同様にして行った。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 1 表に示す。

## 実施例 11

## 〔1〕樹脂組成物の製造

実施例 1 において用いた (A) 成分の石油樹脂 (ペトコール 100 T) の使用量を 6.0 kg に変更し、かつ (B) 成分のポリスチレン (HH-32) の使用



量を3.6kgに変更し、さらに超高分子量ポリスチレン（商品名BLEND EX 865；GEスペシャリティケミカルズ製、重量平均分子量（Mw）270万、ピーク位置299万、Tg109℃）を1.0kg使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を製造した。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価を実施例1と同様にして行った。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

#### 実施例12

##### 〔1〕樹脂組成物の製造

実施例1において用いた（A）成分の石油樹脂（ペトコール100T）の使用量を6.0kgに変更し、かつ（B）成分のポリスチレン（HH-32）に代えてポリスチレン樹脂（商品名US305；出光石油化学社製、重量平均分子量（Mw）31万）を3.6kg使用し、さらに超高分子量ポリスチレン（商品名BLEND EX 865；GEスペシャリティケミカルズ製、重量平均分子量（Mw）270万、ピーク位置299万、Tg109℃）を0.4kg使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を製造した。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価を実施例1と同様にして行った。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

#### 比較例1

実施例1において用いた（A）成分の石油樹脂（ペトコール100T）を、軟化温度が100℃、JIS K 5400に準拠した熔融条件で測定したガードナー色数が1以下である単一の芳香族モノマーからなる石油樹脂〔三井化学社製ピュアモノマー芳香族石油樹脂：FTR-8100〕に変更した他は、実施例1と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第1表に示す。

#### 比較例2

実施例 1 で (A) 成分として用いた石油樹脂 (ペトコール 100T) の使用量を 3.5 kg に代えて、(B) 成分であるポリスチレン (HH-32) の使用量を 6.5 kg に変更した他は、実施例 1 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 3

実施例 1 で (A) 成分として用いた石油樹脂 (ペトコール 100T) に代えて、特開平 11-52615 の実施例 13 記載の芳香族-ノルボルネン共重合樹脂に変更し、(B) 成分のポリスチレン (HH-32) を重量平均分子量 210,000 のポリスチレン (出光石油化学社製: HF-10) に変更した他は、実施例 1 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 4

実施例 1 において用いた (B) 成分のポリスチレン (HH-32) を、スチレンブタジエン樹脂 (グッドイヤー社製; プライオライト S-5B、軟化点=145℃、 $T_g=53^{\circ}\text{C}$ ) に変更した他は、実施例 1 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 1 表に示す。

第1表

	樹脂組成物物性			評価結果				
	Tg	Ti	Tl/2	粉碎性	臭気	ワックス 相溶性	低温定着	ホットオ フセット
	(°C)	(°C)	(°C)					
実施例 1	63	116	142	適正	○	○	○	○
実施例 2	57	102	125	適正	○	○	○	○
実施例 3	56	95	116	適正	○	○	○	○
実施例 4	62	118	139	適正	○	○	○	○
実施例 5	59	106	130	適正	○	○	○	○
実施例 6	63	116	143	適正	○	○	○	◎
実施例 7	63	114	146	適正	○	○	○	◎
実施例 8	64	114	144	適正	○	○	○	◎
実施例 9	63	116	144	適正	○	○	○	◎
実施例 10	63	116	147	適正	○	○	○	◎
実施例 11	64	117	151	適正	○	○	○	◎
実施例 12	62	114	143	適正	○	○	○	◎
比較例 1	62	114	141	適正	○	×	○	○
比較例 2	67	130	161	強すぎ	○	○	×	○
比較例 3	59	107	129	適正	×	○	○	○
比較例 4	*	105	128	固着	○	×	○	○

Tg：ガラス転移点

Ti：流出開始温度

Tl/2：1／2 流出温度

\*：本測定法では、明確なTgが得られなかった。

第1表 (続き)

	画質評価						透明性評価
	二成分		磁性一成分		非磁性一成分		(カラー評価)
	負帯電	正帯電	負帯電	正帯電	負帯電	正帯電	
実施例 1	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 2	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 3	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 4	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 5	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 6	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 7	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 8	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 9	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 10	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 11	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 12	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
比較例 1	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	△/△
比較例 2	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
比較例 3	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
比較例 4	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	×/×

画質・透明性評価：(定着機をそのまま用いた試験の結果) / (定着機を外した試験の結果)

### 実施例 13

#### 〔1〕樹脂組成物の製造

低分子量樹脂 (C) として、軟化温度が100℃、JIS K 5400に準

扱って溶融条件で測定したガードナー色数が6である石油樹脂〔東ソー社製芳香族系石油樹脂：ペトコール100T〕6kgを用いた。また、熱可塑性樹脂（D）として、メルトフローレートが2.0g/10分（230℃、2.16kgf）のスチレンー無水マレイン酸樹脂〔ノヴァケミカル社製：DYLARK D232〕4kgを用いた。これら両成分をペレットの状態で混合した後、二軸押出機〔日本製鋼所社製：ラボテックス；スクリー径・30mm〕に供給し、スクリーバレル温度160℃において溶融混練することにより、樹脂組成物を得た。

〔2〕樹脂組成物の評価、〔3〕静電荷像現像用トナーの製造及び〔4〕静電荷像現像用トナーの評価（（C）臭気の評価及び（D）ワックス相溶性の評価を除く）を実施例1と同様にして行った。

#### 実施例14

実施例13において用いた低分子量樹脂（C）（ペトコール100T）の使用量を4kgに変更し、かつスチレンー無水マレイン酸樹脂の使用量を6kgに変更した他は、実施例13と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第2表に示す。

#### 実施例15

実施例13において用いた低分子量樹脂（C）を、ペトコール100Tから軟化温度が100℃、JIS K 5400に準拠して溶融条件で測定したガードナー色数が7である石油樹脂〔東邦化学社製芳香族ー脂肪族系石油樹脂：ハイレジンNX〕に変更した他は、実施例13と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第2表に示す。

#### 実施例16

実施例13において用いた低分子量樹脂（C）を、ペトコール100Tから軟化温度が125℃、ガラス転移温度が68℃であるテルペンフェノール樹脂〔ヤスハラケミカル社製：マイティーエースG125〕8.5kgに変更し、かつス



チレンー無水マレイン酸樹脂の使用量を1.5kgに変更した他は、実施例13と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第2表に示す。

#### 実施例17

実施例13において用いた低分子量樹脂(C)を、ペトコール100Tから軟化温度が103℃、ハーゼン色調が75、酸価が12、水酸基価が44であるロジン樹脂〔荒川化学工業社製ロジン樹脂：パインクリスタルKE-359〕に変更した他は、実施例13と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第2表に示す。

#### 実施例18

実施例13において用いた低分子量樹脂(C)を、ペトコール100Tから軟化温度が100℃、JIS K 5400に準拠して溶融条件で測定したガードナー色数が6、数平均分子量が420、ケン化価が175mg KOH/gであるエステル基含有石油樹脂〔日本ゼオン社製エステル基含有ジシクロペンタジエン系石油樹脂：クイントン1500〕に変更した他は、実施例13と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第2表に示す。

#### 実施例19

実施例13において用いた低分子量樹脂(C)を、ペトコール100Tから軟化温度が90℃、JIS K 5400に準拠して溶融条件で測定したガードナー色数が13、数平均分子量が625であるクマロンーインデン樹脂〔新日鐵化学社製：エスクロンG-90〕に変更した他は、実施例13と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第2表に示す。

#### 実施例20

実施例13において用いた低分子量樹脂(C)を、ペトコール100Tから軟化温度が95℃、ガラス転移温度が42℃、重量平均分子量が2,000であるポリスチレンオリゴマー〔三洋化成社製：ハイマーST-95〕に変更した他は、実施例13と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第2表

に示す。

#### 実施例 2 1

実施例 1 3 において用いた熱可塑性樹脂 (D) を、スチレンー無水マレイン酸共重合体からスチレンーアクリロニトリル樹脂 (テクノポリマー社製: サンレックス SAN-R) に変更した他は、実施例 1 3 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

#### 実施例 2 2

実施例 1 3 において用いた低分子量樹脂 (C) をペトコール 100 T からマイティエース G 1 2 5 に、熱可塑性樹脂 (D) を、スチレンー無水マレイン酸共重合体から分子量 15,000 ~ 20,000、軟化点 163℃、ガラス転移温度が 67℃ である脂肪族ジカルボン酸変性ポリエチレンテレフタレート樹脂 (東洋紡績社製: パイロンー 200) に変更した他は、実施例 1 3 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

#### 実施例 2 3

実施例 1 3 において用いた低分子量樹脂 (C) をペトコール 100 T からマイティエース G 1 2 5 に、熱可塑性樹脂 (D) を、スチレンー無水マレイン酸共重合体から、特開平 11-106494 号公報の実施例 2 記載の方法で得られたポリエステル樹脂 (ガラス転移温度 63℃、フローテスターにおける流出開始温度 = 101℃、1/2 流出温度 = 131℃) に変更した他は、実施例 1 3 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

#### 実施例 2 4

実施例 1 3 において用いた低分子量樹脂 (C) をペトコール 100 T からマイティエース G 1 2 5 に、熱可塑性樹脂 (D) を、スチレンー無水マレイン酸共重合体からポリメチルメタクリレート樹脂 (旭化成工業社製: デルペット 560 F) に変更した他は、実施例 1 3 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

## 比較例 5

実施例 13 において用いた低分子量樹脂 (C) (ペトコール 100T) を、軟化温度が 100℃、JIS K 5400 に準拠して溶融条件で測定したガードナー色数が 1 以下である水添芳香族石油樹脂 [ハーキュリーズ社製：リガライト S5100] に変更し、かつ熱可塑性樹脂 (D) を、スチレン-無水マレイン酸共重合体から実施例 23 で使用したポリエステル樹脂に変更した他は、実施例 13 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

## 比較例 6

実施例 13 において用いた低分子量樹脂 (C) (ペトコール 100T) の使用量を 2 kg に変更し、かつ熱可塑性樹脂 (D) (スチレン-無水マレイン酸樹脂) の使用量を 8 kg に変更した他は、実施例 13 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

## 比較例 7

実施例 13 において用いた低分子量樹脂 (C) (ペトコール 100T) の使用量を 9.2 kg に変更し、かつ熱可塑性樹脂 (D) (スチレン-無水マレイン酸樹脂) の使用量を 0.8 kg に変更した他は、実施例 13 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

## 比較例 8

実施例 13 において用いた熱可塑性樹脂 (D) を、スチレン-無水マレイン酸共重合体から、スチレンブタジエン樹脂 (グッドイヤー社製；プライオライト S-5B、軟化点 = 145℃、Tg = 53℃) に変更した他は、実施例 13 と同様にした。得られた樹脂組成物及びトナーの評価結果を第 2 表に示す。

第2表

	樹脂組成物物性			評価結果		
	Tg (℃)	Ti (℃)	Tl/2 (℃)	粉碎性	低温定着	ホットオフセット
実施例13	63	120	146	適正	○	○
実施例14	66	127	157	適正	○	○
実施例15	62	118	142	適正	○	○
実施例16	64	113	135	適正	○	○
実施例17	59	108	131	適正	○	○
実施例18	61	121	145	適正	○	○
実施例19	60	108	130	適正	○	○
実施例20	60	110	130	適正	○	○
実施例21	61	118	140	適正	○	○
実施例22	64	122	148	適正	○	○
実施例23	65	124	149	適正	○	○
実施例24	65	125	156	適正	○	○
比較例5	*	105	127	固着	○	○
比較例6	68	141	172	強すぎ	×	○
比較例7	49	89	106	弱すぎ	○	×
比較例8	*	104	127	固着	○	○

Tg：ガラス転移点

Ti：流出開始温度

Tl/2：1／2流出温度

\*：本測定法では、明確なTgが得られなかった。

第2表 (続き)

	画質評価						透明性評価
	二成分		磁性一成分		非磁性一成分		(カラー評価)
	負帯電	正帯電	負帯電	正帯電	負帯電	正帯電	
実施例13	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例14	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例15	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例16	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例17	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例18	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例19	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例20	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例21	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例22	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例23	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例24	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
比較例 5	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	×/×
比較例 6	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
比較例 7	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
比較例 8	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	×/×

画質・透明性評価：(定着機をそのまま用いた試験の結果) / (定着機を外した試験の結果)

#### 産業上の利用可能性

本第一及び第二発明の樹脂組成物は、低温定着が可能かつ、粉碎性が良好であり、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などにおいて形成される静電潜像を現



像するために用いる静電荷像現像用トナー、又はトナージェット法印刷に用いられるトナーのバインダー樹脂として適している。また、この樹脂組成物に適量の着色剤、荷電制御剤、ワックス等を含有させてなる静電荷像現像用トナーは、低温定着性に優れ、適度の機械的強度を有するので、トナーとしての性能が総合的に優れている。

## 請求の範囲

1. 少なくとも3種類の芳香族ビニルモノマーを含有する原料モノマーを重合して得た石油樹脂(A)及びスチレン系樹脂(B)を含有する組成物であり、前記石油樹脂(A)の含有量が前記石油樹脂(A)と前記スチレン系樹脂(B)の合計量に対して55～90重量%である樹脂組成物。
2. 前記スチレン系樹脂(B)が、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル樹脂及びスチレン-メタクリル酸エステル樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種類の樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。
3. 前記石油樹脂(A)が、スチレン、アルキル置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、アリルベンゼン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン、1-プロペニルトルエン、2-プロペニルトルエン、インデン、メチルインデン、アルキル置換インデン及びクマロンからなる群より選ばれた少なくとも3種類の芳香族ビニルモノマーを含むモノマー原料を重合して得た樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。
4. 前記石油樹脂(A)が、前記少なくとも3種類の芳香族ビニルモノマーと非ビシクロ骨格の脂肪族モノマーを含有する原料モノマーを重合して得た樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。
5. 非ビシクロ骨格の前記脂肪族モノマーが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、ブタジエン、1,3-ペンタジエン、メチルブテン、イソプレン及びシクロペンテンからなる群より選ばれた少なくとも1種類のモノマーである請求項4記載の樹脂組成物。
6. 前記石油樹脂(A)の重合体鎖中に含まれる芳香族炭化水素単位の含有割合が30重量%以上である請求項1記載の樹脂組成物。
7. ガラス転移温度が45～80℃である請求項1記載の樹脂組成物。
8. 流出開始温度が80～140℃である請求項1記載の樹脂組成物。

9. 1/2 流出温度が100～170℃である請求項1記載の樹脂組成物。

10. 前記スチレン系樹脂(B)が、分岐構造を有する樹脂であり、下記式(1)及び(2)を満たす絶対分子量(MB)を有する請求項1に記載の樹脂組成物。

$$RB/RL = 0.85 \sim 0.99 \quad (1)$$

$$Mw < MB < Mz \quad (2)$$

(RBは、任意の絶対分子量における前記分岐構造を有する樹脂の慣性半径であり、RLは、前記分岐構造を有する樹脂と同一の組成及び絶対分子量を有し、直鎖構造のみからなる樹脂の慣性半径である。Mw、Mzは、それぞれ前記分岐構造を有する樹脂の重量平均分子量、Z平均分子量である。)

11. 前記分岐構造を有する樹脂が、ポリスチレンであり、絶対分子量73,400におけるRB/RL値が、0.85～0.99である請求項10に記載の樹脂組成物。

12. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定される分子量分布において、分子量1,000,000～5,000,000に少なくとも1つの極大値を有する熱可塑性樹脂を含む請求項1～11のいずれかに記載の樹脂組成物。

13. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定される分子量分布において、分子量2,000,000～4,000,000に少なくとも1つの極大値を有する熱可塑性樹脂を含む請求項1～11のいずれかに記載の樹脂組成物。

14. (C) 少なくとも芳香族成分、及び/又は、エステル基及び水酸基から選ばれる官能基を有する低分子量樹脂と、(D) 炭素-ヘテロ原子多重結合を有する熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物。

15. 前記低分子量樹脂(C)が、石油樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、クマロン-インデン樹脂及びスチレンオリゴマーからなる群より選ばれた少なくとも1種類の樹脂である請求項14記載の樹脂組成物。

16. 前記石油樹脂が、芳香族系石油樹脂、芳香族-脂肪族共重合石油樹脂、芳

香族—ジシクロペンタジエン共重合石油樹脂及びクマロン—インデン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも１種類の樹脂である請求項１４記載の樹脂組成物。

１７．前記石油樹脂の芳香族炭化水素単位の含有量が３０重量％以上である請求項１４記載の樹脂組成物。

１８．前記低分子量樹脂（Ｃ）の重量平均分子量が４００～１２，０００である請求項１４記載の樹脂組成物。

１９．前記低分子量樹脂（Ｃ）の軟化温度が７０～１３０℃である請求項１４記載の樹脂組成物。

２０．前記低分子量樹脂（Ｃ）の１／２流出温度が８０～１４０℃である請求項１４記載の樹脂組成物。

２１．前記熱可塑性樹脂（Ｄ）が、スチレン—無水マレイン酸樹脂、スチレン—アクリロニトリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリ（メタ）アクリル酸エステル樹脂からなる群より選ばれた少なくとも１種類の樹脂である請求項１４記載の樹脂組成物。

２２．前記熱可塑性樹脂（Ｄ）の重量平均分子量が５，０００～１，０００，０００であり、数平均分子量が２，０００～５００，０００である請求項１４記載の樹脂組成物。

２３．前記低分子量樹脂（Ｃ）と前記熱可塑性樹脂（Ｄ）の重量比が３５／６５～９０／１０である請求項１４記載の樹脂組成物。

２４．前記低分子量樹脂（Ｃ）と前記熱可塑性樹脂（Ｄ）の重量比が５０／５０～８０／２０である請求項１４記載の樹脂組成物。

２５．前記樹脂組成物が、さらに、ワックス、前記熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂及び酸化防止剤からなる群より選ばれた少なくとも１種類の任意成分を含む請求項１４に記載の樹脂組成物。

２６．前記樹脂組成物のガラス転移温度が４５～８０℃である請求項１４記載の樹脂組成物。

27. 前記熱可塑性樹脂(D)が、分岐構造を有する樹脂であり、下記式(1)及び(2)を満たす絶対分子量(MB)を有する請求項14に記載の樹脂組成物。

$$RB/RL = 0.85 \sim 0.99 \quad (1)$$

$$Mw < MB < Mz \quad (2)$$

(RBは、任意の絶対分子量における前記分岐構造を有する樹脂の慣性半径であり、RLは、前記分岐構造を有する樹脂と同一の組成及び絶対分子量を有し、直鎖構造のみからなる樹脂の慣性半径である。Mw、Mzは、それぞれ前記分岐構造を有する樹脂の重量平均分子量、Z平均分子量である。)

28. 前記分岐構造を有する樹脂が、ポリスチレンであり、絶対分子量73.4万におけるRB/RL値が、0.85～0.99である請求項27に記載の樹脂組成物。

29. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定される分子量分布において、分子量1,000,000～5,000,000に少なくとも1つの極大値を有する熱可塑性樹脂を含む請求項14～27のいずれかに記載の樹脂組成物。

30. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定される分子量分布において、分子量2,000,000～4,000,000に少なくとも1つの極大値を有する熱可塑性樹脂を含む請求項14～27のいずれかに記載の樹脂組成物。

31. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定される分子量分布において、分子量1,000,000～5,000,000に少なくとも1つの極大値を有する熱可塑性樹脂が、スチレン系樹脂である請求項29に記載の樹脂組成物。

32. 請求項1～13のいずれかに記載の樹脂組成物を主成分とするトナー樹脂組成物。



33. 請求項14～31のいずれかに記載の樹脂組成物を主成分とするトナー樹脂組成物。
34. 請求項1～13のいずれかに記載の樹脂組成物を含むトナー。
35. 請求項14～31のいずれかに記載の樹脂組成物を含むトナー。
36. 請求項1～13のいずれかに記載の樹脂組成物、及び着色剤、ワックス、荷電調節剤及び磁性粉からなる群より選ばれた少なくとも1種類の成分を含むトナー。
37. 請求項14～31のいずれかに記載の樹脂組成物、及び着色剤、ワックス、荷電調節剤及び磁性粉からなる群より選ばれた少なくとも1種類の成分を含むトナー。
38. 請求項1～13のいずれかに記載の樹脂組成物と着色剤、ワックス、荷電調節剤及び磁性粉からなる群より選ばれた少なくとも1種類の成分とを含む混合物を混練、粉碎して製造してなる請求項35記載のトナー。
39. 請求項14～31のいずれかに記載の樹脂組成物と着色剤、ワックス、荷電調節剤及び磁性粉からなる群より選ばれた少なくとも1種類の成分とを含む混合物を混練、粉碎して製造してなる請求項36記載のトナー。
40. 体積平均粒径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項34記載のトナー。
41. 体積平均粒径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項35記載のトナー。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00771

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L57/02, C08L25/04, G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/18840 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 April, 2000 (06.04.02), Claims; examples & EP 1153977 A1	1-41
X	JP 5-117464 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 May, 1993 (14.05.93), Claims; Par. Nos. [0013] to [0018]; examples (Family: none)	1, 2, 4-31
X	EP 377553 A (Monsanto Co.), 11 July, 1990 (11.07.90), Claims; examples & JP 02-244161 A Claims; examples & US 4971881 A & US 5019622 A	14-31, 33, 35, 37, 39, 41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 April, 2002 (11.04.02)

Date of mailing of the international search report  
23 April, 2002 (23.04.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00771

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-106174 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), Claims; examples (Family: none)	14-31, 33, 35, 37, 39, 41
X	JP 52-48300 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 16 April, 1977 (16.04.77), Claims; examples & US 4124550 A & GB 1548600 A & DE 2627695 A	14-31
X	JP 11-256002 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 September, 1999 (21.09.99), Claims; examples (Family: none)	14-31
P, X	JP 2002-3527 A (Yasuhara Chemical K.K.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0047]; examples (Family: none)	14-31, 33, 35
A	JP 55-152771 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 28 November, 1980 (28.11.80), Claims; examples (Family: none)	1-13

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/00771

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>1</sup> C08L57/02, C08L25/04, G03G9/087

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>1</sup> C08L1/00-101/16, G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/18840 A1 (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 2000. 04. 06, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1153977 A1	1-41
X	JP 5-117464 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 993. 05. 14, 特許請求の範囲、第【0013】-【0018】段落、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

国際調査報告

C (続き). 引用文献の カテゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 377553 A (MONSANTO CO) 1990. 0 7. 11, 特許請求の範囲、実施例 & JP 02-244161 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 4971881 A & US 5019622 A JP 8-106174 A (積水化学工業株式会社) 1996. 04. 23, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14-31, 33, 35; 37, 39, 41
X	JP 52-48300 A (日本石油株式会社) 1977. 0 4. 16, 特許請求の範囲、実施例 & US 4124550 A & GB 1548600 A & DE 2627695 A	14-31
X	JP 11-256002 A (三菱化学株式会社) 1999. 0 9. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14-31
PX	JP 2002-3527 A (ヤスハラケミカル株式会社) 20 02. 01. 09, 特許請求の範囲、第【0001】、【0047】段落、実施例 (ファミリーなし)	14-31, 33, 35
A	JP 55-152771 A (日本石油株式会社) 1980. 1 1. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13